

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-243928

(P2001-243928A)

(43) 公開日 平成13年9月7日 (2001. 9. 7)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

H 0 1 M 2/02  
10/40

識別記号

F I

H 0 1 M 2/02  
10/40

データベース (参考)

K 5 H 0 1 1  
Z 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2000-54310 (P2000-54310)

(22) 出願日 平成12年2月29日 (2000. 2. 29)

(71) 出願人 000003193

凸版印刷株式会社

東京都台東区台東1丁目5番1号

(72) 発明者 黒田 健二郎

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(72) 発明者 渡辺 二郎

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(74) 代理人 100058479

弁理士 鈴江 武彦 (外 5 名)

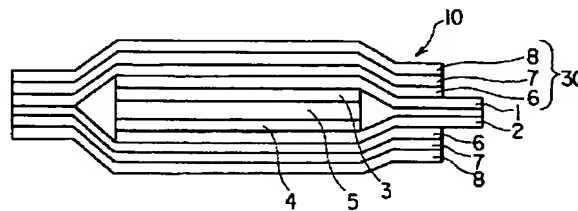
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム電池

(57) 【要約】

【課題】 外装材の耐電解液性を改良し、使用環境温度で、劣化することなく十分なライフを有するリチウム電池を得る。

【解決手段】 外装材の水蒸気バリアー層と、水蒸気バリアー層とシール部材間の接着剤との組合せとして、酸変性ポリオレフィン樹脂にイソシアネート樹脂硬化剤を添加した接着剤層とベーマイト処理表面されたアルミニウム層との組合せ、あるいは酸変性ポリオレフィン樹脂を含有する接着剤層と、エポキシメラミン樹脂処理されたアルミニウム層との組合せを使用する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 発電要素と、該発電要素周囲に配置され、シール部材層、酸変性ポリオレフィン樹脂にイソシアネート樹脂硬化剤を添加した接着剤層、ベーマイト処理されたアルミニウム層、及び耐熱性フィルムを順に積層した構造を有し、該発電要素を封止する外装材とを具備することを特徴とするリチウム電池。

【請求項2】 発電要素と、該発電要素周囲に配置され、シール部材層、酸変性ポリオレフィン樹脂を含有する接着剤層、エポキシメラミン樹脂により表面処理されたアルミニウム層、及び耐熱性フィルムを順に積層した構造を有し、該発電要素を封止する外装材とを具備することを特徴とするリチウム電池。

【請求項3】 前記接着剤層は、さらにイソシアネート樹脂硬化剤が添加されることを特徴とする請求項2に記載のリチウム電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電解質を使用したリチウム電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、アルカリ電池よりも軽量で小型化が可能であり、本質的に高いエネルギー密度を有するリチウムイオン電池、及び電解質にポリマー電解質を使用し、その構成要素が全て固体状の高性能かつ安全性の高いリチウム電池が注目されている。

【0003】このようなリチウム電池の構造としては、例えばリチウムイオン電池の場合は正極側にアルミニウム箔、アルミニウム箔に対向して負極側に銅またはニッケル箔を設け、各金属箔上に、活物質、及び電解液を含む層を各々形成し、これらの層間に電解液を含むセパレータを設けた構成を有する発電要素と、これを封止する外装材とを有する。電解液には電解質と電解液とが含まれている。

【0004】外装材としては、例えば表面層となる樹脂層と水蒸気バリア層となるアルミニウム層とシール部材となる熱溶性樹脂層との積層体が使用され、十分な水蒸気バリア効果、及びヒートシール性の他、電池の使用環境温度である約0℃ないし80℃で劣化を生じないことが要求される。

【0005】しかしながら、外装材の接着剤層が、リチウムイオン電池に含まれる電解液の浸出により劣化して、アルミニウム箔とシール部材との間に剥離を生じるという問題があった。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記のような従来技術の問題点を鑑みてなされたものであり、その目的は、使用される外装材の耐電解液性を改良し、その使用環境温度で、劣化することなく十分なライフを有するリチウムポリマー電池を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、第1に、発電要素と、該発電要素周囲に配置され、シール部材層、酸変性ポリオレフィン樹脂にイソシアネート樹脂硬化剤を添加した接着剤層、ベーマイト処理されたアルミニウム層、及び耐熱性フィルムを順に積層した構造を有し、該発電要素を封止する外装材とを具備することを特徴とするリチウム電池を提供する。

【0008】本発明は、第2に、発電要素と、該発電要素周囲に配置され、シール部材層、酸変性ポリオレフィン樹脂を含有する接着剤層、エポキシメラミン樹脂により表面処理されたアルミニウム層、及び耐熱性フィルムを順に積層した構造を有し、該発電要素を封止する外装材とを具備することを特徴とするリチウム電池を提供する。

## 【0009】

【発明の実施の形態】本発明は、リチウム電池に使用される外装材の構成、具体的には水蒸気バリア層としてのアルミニウム層の構成と、水蒸気バリア層—シール部材間の接着剤の組成との組合せにより、以下の2つの観点に大別される。

【0010】本発明のリチウム電池は、基本的に、発電要素と、発電要素を封止する外装材とを具備し、第1の観点によれば、この外装材は、発電要素側からシール部材層、酸変性ポリオレフィン樹脂にイソシアネート樹脂硬化剤を添加した接着剤層、ベーマイト処理されたアルミニウム層、及び耐熱性フィルムが順に積層された構造を有する。

【0011】また、第2の観点によれば、使用される外装材が、シール部材層、酸変性ポリオレフィン樹脂を含有する接着剤層、エポキシメラミン樹脂により表面処理されたアルミニウム層、及び耐熱性フィルムを順に積層した構造を有する。

【0012】第1の観点に係る外装材は、酸変性ポリオレフィン樹脂にイソシアネート樹脂硬化剤を添加した接着剤層と、ベーマイト処理表面と、及びこのベーマイト処理表面をもつアルミニウム層との組合せを使用することにより、良好な接着性及び耐電解液性を示す。このため、接着剤の劣化による剥離等の損傷が生じない。

【0013】第2の観点に係る外装材は、酸変性ポリオレフィン樹脂を含有する接着剤層と、エポキシメラミン樹脂処理層と、アルミニウム層との組合せを使用することにより、良好な接着性及び耐電解液性を示す。このため、接着剤の劣化による剥離等の損傷が生じない。

【0014】このように、本発明の第1及び第2の観点に係るリチウム電池は、十分なライフを有する。

【0015】以下、図面を参照し、本発明を具体的に説明する。

【0016】図1は、本発明の第1の観点に係るリチウム電池の一例の構成を表す概略断面図を示す。

【0017】図示するように、このリチウムイオン電池10の場合は、端部に延出された端子を有する正極側のアルミニウム箔1と、アルミニウム箔1に対向して配置され、端部に延出された端子を有する負極側の銅箔2と、アルミニウム箔1内面に形成された、活物質、電解液を含む第1の層3と、銅箔内面に形成された、活物質としてのカーボン、ポリマー、及び非水電解液を含む第2の層4と、第1の層3及び第2の層4間に配置されたセパレータ5とをもつ発電要素を有する。また、アルミニウム箔1及び銅箔2の外面には、シール部材層6、酸変性ポリオレフィン樹脂にイソシアネート樹脂硬化剤を添加した接着剤により接着され、ベーマイト処理されたアルミニウム層7、及び耐熱性フィルム8を順に積層した構造を有する外装材30が設けられて、この発電要素を封止している。

【0018】第1の層及び第2の層は、リチウムイオンを吸蔵放出する層であり、活物質と、非水電解液とポリマーとを有する。

【0019】活物質としては、例えば正極材はアルカリ金属遷移金属複合酸化物金属の酸化物や水酸化物との複合酸化物、負極材は、金属リチウム、リチウム合金があげられる。

【0020】非水電解液は、電解質及び電解液を含み、溶質としては、例えば六フッ化リン酸リチウム塩(LiPF<sub>6</sub>)等を用い、ゲル系電解質の高分子材料としてポリフッカビニリデン系樹脂、ポリアクリロニトリル系樹脂等を使用することができる。

【0021】また、有機溶媒としては、例えばエチルカーボネート(EC)、エチルメチルカーボネート(EMC)、プロピレンカーボネート等を使用することができる。

【0022】セパレータとしては、例えば、ポリプロピレン不織布、ガラス繊維からなる不織布等が使用される。

【0023】例えばポリオレフィン系樹脂を含浸する場合には、不織布上にポリオレフィン樹脂の粉末を塗布し、熱及び圧力により、含浸、一体化する。

【0024】または、不織布上にポリオレフィン系樹脂をエキストルーダー等によって押し出し、含浸一体化する。

【0025】シール部材層としては、例えば未延伸ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエチレン-ポリプロピレンコポリマー、及び変性ポリプロピレン等が使用される。

【0026】耐熱性フィルムとしては、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリアミドが使用される。

#### 外装材構成

耐熱性樹脂層

PET 12μm厚

ドライラミネート層

二液硬化型ウレタン接着剤

\*【0027】また、アルミニウム層のベーマイト処理は、例えば電気伝導度が1.0μS/cm以下の純水を用い、90~100℃の沸騰状態で、少量のアンモニア、アミン等のアルカリ物質を添加することが好ましい。このような処理で表面に水和酸化皮膜を生成することができる。

【0028】アルミニウム層のエポキシメラミン樹脂による表面処理は、例えばエポキシメラミン樹脂を上記、乾燥重量で0.5~5.0g/m<sup>2</sup>の塗布量で塗布し、乾燥することにより行うことができる。

【0029】図2に、外装材30の構造をより詳細に表す断面図を示す。

【0030】図示するように、この第1の観点に係る発明に使用される外装材30は、シール部材層6、酸変性ポリオレフィン樹脂にイソシアネート樹脂硬化剤を添加した例えば20~100μmの厚さを有する接着剤層18、接着剤層18に隣接してベーマイト処理された表面を有する例えば7~100μmの厚さを有するアルミニウム層7、例えば二液硬化型ウレタン接着剤等のドライラミネート用接着剤層11、延伸ナイロン層12、ドライラミネート用接着剤層13、及び耐熱性フィルムとしてポリエチレンテレフタレート層8を順に積層した構造を有する。

【0031】また、第2の観点に係る発明に使用される外装材を図3に示す。

【0032】この外装材31は、ベーマイト処理された表面を有するアルミニウム層7の代わりにエポキシメラミン樹脂により処理された層22をもつアルミニウム層21、酸変性ポリオレフィン樹脂にイソシアネート樹脂硬化剤を添加した接着剤層18の代わりに、酸変性ポリオレフィン樹脂接着剤層19を使用する以外は、図2に示す外装材と同様の構成を有する。

【0033】また、この外装材31を外装材30の代わりに、図1に示すリチウムポリマー電池に使用することにより、第2の観点に係るリチウムポリマー電池の一例が得られる。

【0034】

#### 【実施例】実施例 1

下記外装材構成を有する外装材をポリエチレンテレフタレート(PET)と延伸ナイロン(ONY)を二液硬化型ウレタン接着剤を介してラミネートし、このONY面にA1箔を同様の接着剤を介してラミネートする。次に前記アルミ(A1)箔のベーマイト処理面に接着剤層を介して変性ポリプロピレンを熱ラミネートすることにより作成した。

【0035】

\*

介在層 ONY 15 $\mu$ m厚  
 ドライラミネート層 二液硬化型ウレタン接着剤  
 水蒸気バリアー層 Al箔 50 $\mu$ m厚  
 ベーマイト処理表面  
 接着剤層

2重量%のCAT-10硬化剤を混入したモルブライムMP-LJ8PJ

(いずれも東洋モートン株式会社製) 塗布量 4g/m<sup>2</sup>

シール部材層 変性ポリプロピレン 40 $\mu$ m厚

得られた外装材を、15mm×30mmのサイズで、E  
 CとEMCの1:1混合溶液に、1.5モル/lのLi  
 PF<sub>6</sub>を混合した非水電解液に浸漬し、85℃に維持  
 し、次のようにして、その耐電解液性を調べた。

【0036】まず、経時的に外観観察し、剥離の有無を  
 確認した。その結果、3週間放置後も、剥離は見られな  
 かった。

【0037】また、アルミ箔とシール部材間の剥離試験  
 を行い、その強度を測定した。その結果、アルミ箔とシ  
 ール部材間では剥離が起きず、シール部材が破壊された  
 ので剥離強度の測定は不可であった。

【0038】その結果を表1に示す。

【0039】比較例1

ベーマイト処理を行わないアルミ箔を使用し、かつ酸変\*

\*性ポリオレフィン樹脂モルブライムMP-LJ8PJに  
 イソシアネート樹脂硬化剤CAT-10を添加しないこ  
 と以外は実施例1と同様にして外装材を作成し、その耐  
 電解液性を調べた。得られた結果を表1に示す。

【0040】比較例2

ベーマイト処理を行わないアルミ箔を使用すること以外  
 は実施例1と同様にして外装材を作成し、その耐電解液  
 性を調べた。得られた結果を表1に示す。

【0041】比較例3

モルブライムMP-LJ8PJにCAT-10を添加し  
 ないこと以外は実施例1と同様にして外装材を作成し、  
 その耐電解液性を調べた。得られた結果を表1に示す。

【0042】

【表1】

表 1

		保存期間			
		3日	1週間	2週間	3週間
実施例1	外観	剥離なし	剥離なし	剥離なし	剥離なし
	剥離強度	測定不可	測定不可	測定不可	測定不可
比較例1	外観	剥離	—	—	—
	剥離強度	—	—	—	—
比較例2	外観	剥離	—	—	—
	剥離強度	—	—	—	—
比較例3	外観	剥離	—	—	—
	剥離強度	—	—	—	—

【0043】実施例2

水蒸気バリアー層として、ベーマイト処理されたアルミ  
 箔の代わりに、エポキシメラミン樹脂1.5g/m<sup>2</sup>を  
 塗布したアルミ箔50 $\mu$ mを使用する以外は、実施例1  
 と同様にして外装材を作成し、その耐電解液性を調べ  
 た。得られた結果を表2に示す。

【0044】比較例4

エポキシメラミン樹脂による表面処理を行わないアルミ  
 箔を使用し、かつ酸変性ポリオレフィン樹脂モルブライ  
 ムMP-LJ8PJにイソシアネート樹脂硬化剤CAT  
 -10を添加しないこと以外は実施例2と同様にして外  
 装材を作成し、その耐電解液性を調べた。得られた結果

を表2に示す。

【0045】比較例5

エポキシメラミン樹脂表面処理を行わないアルミ箔を使  
 用すること以外は実施例2と同様にして外装材を作成  
 し、その耐電解液性を調べた。得られた結果を表2に示  
 す。

【0046】実施例3

モルブライムMP-LJ8PJにCAT-10を添加し  
 ないこと以外は実施例2と同様にして外装材を作成し、  
 その耐電解液性を調べた。得られた結果を表2に示す。

【0047】

【表2】

7  
表 2

8

		保存期間			
		3日	1週間	2週間	3週間
実施例2	外観	剥離なし	剥離なし	剥離なし	剥離
	剥離強度	測定不可	測定不可	60g/15mn	—
比較例4	外観	剥離	—	—	—
	剥離強度	—	—	—	—
比較例5	外観	剥離	—	—	—
	剥離強度	—	—	—	—
実施例3	外観	剥離なし	剥離なし	剥離	—
	剥離強度	測定不可	測定不可	—	—

【0048】以上、表1及び表2の結果から、実施例1のように、酸変性ポリオレフィン樹脂にイソシアネート樹脂硬化剤を添加した接着剤層、表面がベーマイト処理されたアルミニウム層の組合せを用いた外装材、あるいは実施例2及び実施例3のように、酸変性ポリオレフィン樹脂を含有する接着剤層、エポキシメラミン樹脂により表面処理されたアルミニウム層の組合せを用いた外装材は、良好な耐電解液性を示すことがわかった。しかしながら、これらの組合せの1つでも欠けている場合には、十分な耐電解液性は得られなかった。

【0049】

【発明の効果】本発明によれば、耐電解液性の良好な外装材によりその発電要素が封止されているので、その使用環境温度で、劣化することなく十分なライフを有するリチウム電池が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るリチウム電池の一例の構成を表す概略断面図

【図2】本発明に使用される外装材の構成の一例を表す\*

\* 概略断面図

【図3】本発明に使用される外装材の構成の他の一例を表す概略断面図

【符号の説明】

1…アルミニウム箔

2…銅箔

3…第1の層

4…第2の層

5…セパレータ

6…シール部材層

7, 21…アルミニウム層

8…耐熱性フィルム

10…リチウムイオン電池

11, 13…ドライラミネート用接着剤層

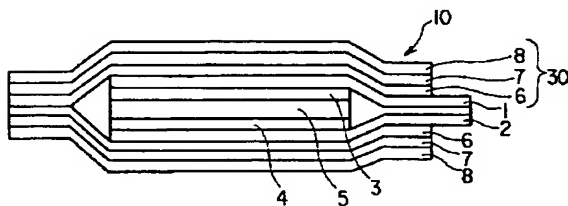
12…延伸ナイロン層

18, 19…接着剤層

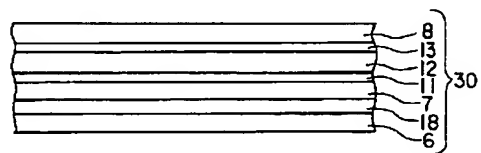
22…エポキシメラミン樹脂処理層

30, 31…外装材

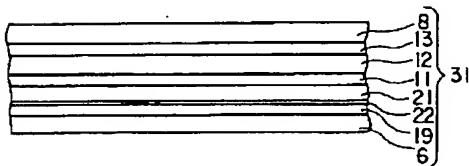
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 小林 修  
東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印  
刷株式会社内

Fターム(参考) 5H011 AA17 CC02 CC06 CC10 DD09  
DD13 DD14 DD21 FF02 GG05  
5H029 AJ15 AK03 AL12 AM03 AM07  
BJ04 CJ14 DJ02 DJ07 EJ01  
EJ12